

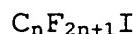


- 1 -

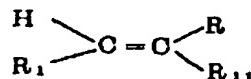
Partial English Translation of JP 1969-21086A

CLAIM

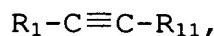
1. A process for producing 1-perfluoroalkyl-2-iodoethanes and 1-perfluoroalkyl-2-iodoethenes, comprising reacting a perfluoroiodoalkane represented by the following general formula



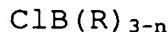
with an unsaturated organic compound represented by the following general formula



or

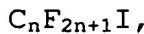


in the presence of an organoboron compound represented by the following general formula



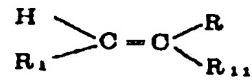
and an oxidizing compound containing an -O-O- group, at a temperature ranging from -70 to +70 °C, under autogenous pressure, the molar ratio of the perfluoroiodoalkane relative to the organoboron compound being within a range from 10 to 200:1; wherein

in the general formula



n represents an integer from 1 to 10;

in the general formulae



and



BEST AVAILABLE COPY

R and R₁ are hydrogen or a C₁₋₂₀ linear or branched alkyl group, or R and R₁ may be linked to each other to form a cyclic aliphatic nucleus, and R₁₁ represents hydrogen or a C₁₋₂₀ alkyl, aryl or arylalkyl group, which may include one or more of

functional groups such as, for example, >C=O<^{\wedge} , halogen, -OH, >C-O-C<^{\wedge} , >O-C-O<^{\wedge} , -NHCOR₁₁, -COOH, -COOR₁₁₁ (wherein R₁₁₁ represents a C₁₋₇ alkyl, aryl or arylalkyl group), -CONH₂, -CN, R_{IV}COO- (wherein R_{IV} represents a C₁₋₂₀ alkyl or C₃₋₂₀ cycloalkyl group), an (R_v)₃Si-type alkylsilane group (wherein each R_v may be the same or different and represents hydrogen and/or a C₁₋₇ alkyl or cycloalkyl group) and the like; and

in the general formula

ClB(R)_{3-n},

n represents 2 or less, and R represents a C₁₋₁₀ alkyl, aryl or arylalkyl group.

②日本分類

16 A 2
16 A 015
16 B 21
16 B 22
13 F 15

日本国特許庁

⑩特許公報

①特許出願公告

昭44-21086

④公告 昭和44年(1969)9月9日

発明の数 1

(全11頁)

1

③1-パーフルオロアルキル-2-ヨードエタン
類および1-パーフルオロアルキル-2-ヨー
ドエテン類の製法

②特 願 昭43-41134

②出 願 昭43(1968)6月14日
優先権主張 ③1967年6月15日③イタリ
ー国③17222A/67

⑦發明者 ルイジ・ベネデッティ

イタリー国トリノ・コルソ・レ・
ウンベルト42

同 ジョバンニ・コッシ

イタリー国ミラノ・ピア・アロナ
14

⑦出願人 モンテカチーニ・エジソン・ソシ

エタ・バー・アシオネ

イタリー国ミラノ・フォロ・ボナ
バルテ31

代表者 アントニオ・フェランテ

同 アクイリノ・バリニ

代理 人 弁理士 猪股清 外2名

発明の詳細な説明

本発明は、パーフルオロヨードアルカン類を不飽和有機化合物に附加反応させて、最終的に置換された1-パーフルオロアルキル-2-ヨードエタン類と最終的に置換された1-パーフルオロアルキル-2-ヨードエテン類に関し、更に詳細には、パーフルオロアルキル基、ハロゲンおよび一つ、またはそれ以上の官能基によって置換された炭化水素化合物の製法に係る。

本発明の方法により得られた化合物は、パーフルオロアルキル基が分子内に存在するため得られた生成物が極度に低い表面エネルギー値を示し、更に変形を受け易い官能基が存在すれば表面活性剤、起泡剤、潤滑用添加剤、プラスチック材料用助剤、繊維類、麻及び皮革の仕上用助剤として有用な用途を見出しうる。

上記の化合物を製造するには別のある公知方法がある。

その一つの方法は、パーフルオロヨードアルカン類を、不飽和有機化合物、特に線状オレフィン類と、高温で、かつ一般に常圧よりも高い圧力を反応させるに在る。

他の方法は、パーフルオロヨードアルカン類を、不飽和有機化合物と、紫外線照射の下で、一般に室温で、かつ余り高くない圧力下で反応させるに在る。更に別な公知方法は、パーフルオロヨードアルカン類の不飽和有機化合物への附加反応を、過酸化物または有機アゾー誘導体の存在において、一般に高温、すなわち常に250°Cよりも高温で、かつ比較的高圧で行うに在る。

然し、公知方法は種々の欠点を伴う。

その大なるものは反応時間の長いことで、これは方法の経済性に悪影響を及ぼす。この方法の代表的なものには、紫外線の照射があり、これには必要な装置、特に工業的規模で作業する場合に大なる費用を必要とする欠点がある。

公知方法のあるものについての更に別の欠点は、一般に比較的高温、高圧で操作され、これが多く例えば、腐蝕に関係する問題などの特別な技術的問題をもたらすことである。更にまた別の公知方法、特に熱的方法または光化学的方法で作業する方法では、反応の選択性の悪いことにより所望生成物の収率が低い欠点がある。これは、この方法で得られた生成物が反応の起る条件下で分解されて、主に副生成物の形成を導くことに起因する。

公知方法の欠点を除きながら、特殊な有機金属化合物の存在において、パーフルオロヨードアルカン類を不飽和有機化合物に附加反応させ、上記の化合物が得られることが判つたのは本発明によるものである。

かくして本発明の目的は、公知方法の欠点を除き、上記化合物の製法を提供するにある。

本発明の他の目的は簡単で、能率的な、安価な

製法を提供することである。

本発明のなお別の目的は所望の生成物を良好な変成率と、良い収率でうる方法を提供することである。これらの目的および、その他記載の途中で更に明らかにされる目的は本発明の方法の実施により達成される。

本発明の一つの利益は特に温和な温度と、圧力条件の下で操作することにある。他の利益は本発明に従つて操作することにより、反応時間が非常に短縮されることである。更に他の利益は、本発明により操作することにより、反応が一定に調節でき、従つて所望の生成物への最大の変成と最高の収率を達成しうることである。

本発明ではパーフルオロヨードアルカン類と、少くとも炭素間の一つの二重結合、または三重結合を含む有機化合物とを、一般式 $C_1 B(R)_{3-n}$ の有機硼素化合物の存在において反応せしめる。ここに n は 2 より少ないか、または 2 に等しい数であり、R はアルキル、アリール、または炭素原子 1~10 を含むアリールアルキル基で、反応は $-O-O-$ 基を含む酸化化合物の存在において $70^\circ C \sim +70^\circ C$ の間の温度で行われる。

本発明は次の如き形態で行われる。

反応器に不飽和有機化合物と、パーフルオロヨードアルカンを、時にはシクロヘキサン、クロロフルオメタン類、クロロフルオロエタン類、および類似物のような不活性溶媒類中の溶液として導入する。同時に上記一般式の有機硼素化合物を不活性溶媒に溶解して添加する。

反応環境は不活性ガス、例えば窒素により構成される。反応温度はなるべく、 $-30^\circ C \sim +20^\circ C$ がよい。ここで酸素、過酸化水素、クメンヒドロバーオキシドを導入する。

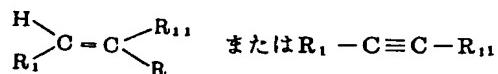
反応器内の自発圧力は、反応体およびその他の反応条件の性質により 1~11 絶対圧の範囲にある。 $C_1 B(R)_{3-n}$ と酸化化合物とのモル比は 2.5~3.5 の間に、パーフルオロヨードアルカンと $C_1 B(R)_{3-n}$ とのモル比は 1.0~2.0 の間に、最後にパーフルオロヨードアルカンと不飽和有機化合物とのモル比は 0.5~3 の間に含まれる。

反応は特に短い反応後、一般に数分乃至 3 時間に停止し、反応体の分別蒸溜により 1-パーフルオロアルキル-2-ヨードエタン類または 1-パーフルオロ-アルキル-2-ヨードエセン類が

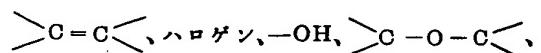
使用不飽和有機化合物の型により、基を置換または置換されずに、高変成率と、収率、及び高純度でえられる。

本発明による方法では、パーフルオロヨードアルカン類は一般式 $C_n F_{2n+1}$ の化合物で、式中の n は 1~12 の整数である。

本発明の方法で用いられる不飽和有機化合物は次の一般式の化合物である。



こゝに R および R_{11} は、水素原子または線状あるいは分岐状アルキル基で 1~20 の炭素原子を有するものであり、R と R_{11} はともに結合されて環状脂肪族核を形成しうる。 R_{11} 一は水素原子、またはアルキル、あるいはアリール基、または炭素数 1~20 のアリール-アルキル基で、その中に例えれば、



$-COOR_{11}$ (R_{11} はアルキル基、アリールまたは炭素原子 1~7 を有するアリール-アルキル基)、 $-CONH_2$ 、 $-CN$ 、アルコイルオキシル $R_{IV}COO-$ 基 (R_{IV} は炭素原子 1~20 のアルキル基、または炭素原子 3~20 のシクロアルキル基)、 $(R_V)_3Si$ 型のアルキルシラン基 (こゝに R_V は水素原子、および (または) アルキル、またはシクロアルキル基またはアルコキシデイック基でこれらは互に等しいかまたは異なる炭素数 1~7 を含む) を示す。

本発明で使用される上記の不飽和化合物の例は； α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、イソブテン、ブテノ-1、ベンゼノ-1、オクテノ-1、ドデセノ-1；オメガ-不飽和酸類、例えばウンデセン酸；ビニル化合物、例えば酢酸ビニル、ビニルジメチルエトキシシラン；アセチレン化合物、例えばプロバーギル-酢酸；アルキル化合物、例えばアルキル-サイアナイト、アリルアルコール、アリル-クロライド、アリル-ベンゼン、N-アリルアセトアミド、アリル-

5

グリシジルーエーテル；ジーエン系化合物、例えばヘキサジエン-1, 5, シクロ；シクロオレフイン類、例えばシクロヘキセン等である。

本発明の目的対象に使用される有機硼素化合物は一般式 $C_{1-n}B(R)_{3-n}$ の化合物である。こ₅ に n は 2 以下または 2 に等しい数、R はアルキル、アリール、または炭素原子 1 ~ 10 のアリーラルアルキル基である。

これら化合物の例は、ジクロルモノエチル硼素、モノクロルジエチル硼素、トリエチル硼素、トリブチル硼素、トリベンジル硼素、トリイソブチル硼素、トリプロピル硼素及びトリフェニル硼素である。トリエチル硼素の使用により特別の利益が与えられる。すなわち極めて高い収率と、変成率が得られる。これはその分解生成物が揮発性で容易に反応体から除去しうることによる。

本発明で使用される酸化剤は-O-O-基を含む物質である。かくする物質の例は、単独または窒素の如き不活性ガスと混合された分子状酸素、H₂O₂、有機過酸化物および水素過酸化物である。後者の例は、ラウロイル-パーオキシド、クメン-パーオキシド、ベンゾイル-パーオキシド、第3-ブチル-パーアセテート、第3-ブチルヒドロパーオキシド、第3-ブチル-パーケンゾエート、2, 2-ビス(第3-ブチル-パーオキシ)ブタン、ジ-第3-ブチル-パーオキシドである。

特別な利益は酸素、または空気の存在で作業する場合の利用性と、容易な投与のためである。

本発明の反応を行う温度には限界がなく、広い範囲で変化しうる。それは-70 ~ +70 °C の間に含まれる。

極く高温で作業すると有機硼素化合物の消耗が極めて速いが、非常に低温で作業する場合は、反応速度がかなり低いことが判つた。かくして工業的に実施するには-30 °C ~ +20 °C の温度で作業するのがよい。

反応の行われる圧力は、反応体による自己発生圧力である。これは 1 ~ 11 絶対圧の範囲である。

本発明の反応では溶媒の存在は必須ではない。然し、適当な溶媒の使用は、必要に応じ反応体の混合を均質化しうるので、除外はされない。更に有機硼素化合物の取扱いを容易にするため、特にそれらの危険を顧慮して、適当な溶媒に溶解する。

6

ことが望ましい。

前記両目的ため使用される溶媒は、例えば n-ヘプタンまたはシクロヘキサンの如き飽和脂肪族、または脂環族炭化水素、または 1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンの如き室温より高い沸点を有するフルオロクロル炭化水素類である。

パーエフルオロヨードアルカンと有機硼素化合物、 $C_{1-n}B(R)_{3-n}$ のモル比は 10 ~ 200 10 であり、好ましいのは 20 ~ 100 である。前記有機硼素化合物と酸化化合物とのモル比は 2.5 ~ 3.5 の範囲に含まれるが、望ましくは約 3 である。前記の比より低いか、高い値は変成率に相当な減少がある。パーエフルオロヨードアルカン/不飽和有機化合物のモル比は 0.5 ~ 3 の範囲に含まれるが、好ましいのは約 1 である。本発明の方法では、酸化剤は反応混合物に全部一時に加えてもよく、または上記のように $C_{1-n}B(R)_{3-n}$ /酸化剤のモル比が最大限界に達するまで、反応 20 の途中で小さな連続回分で反応器に添加してもよい。

本発明を更によりよく例証するため、次に一連の実施例を示すが、これらは発明自体の保護範囲を限定するものではない。

実施例 1

25 cc のガラス容器に窒素雰囲気下に室温で、n-C₇F₁₅I, 20 g (0.04 モル) と、新たに蒸溜した酢酸ビニル 3.4 g (0.04 モル) と、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素 7.5% g /cc 溶液 2.5 cc と、最後にガス状酸素 1.5 cc (0.0007 モル) を導入する。

ガラス容器を室温に約 4 時間、保持する。

溶媒と未反応パーエフルオロヨードアルカンの痕跡を真空中に除去して後、得た生成物を 9.5% エタノールに溶解し、次に 9.5% エタノール 7.0 cc と濃塩酸 5 cc 中の亜鉛粉末 1.0 g の懸濁液に、60 °C で攪拌下に逐々に添加する。1 時間継続する添加の間に夫々濃塩酸 2 cc と 2.5 cc の両部分を連続的に添加する。

1 時間に全体を冷却し、水 5.0 cc を加えて、クロロホルムで抽出する。溶媒を蒸発し去った後、残留する生成物をエタノール中の KOH 1.0% g /cc の溶液 2.5 cc に加え、1 時間 60 °C に加熱する。

7

最後に水30ccで希釈し、クロロホルムで抽出し、溶媒を蒸発し、全体を蒸溜する。これにより $C_7 F_{15} CH_2 CH_2 OH$ 7.9g (0.019モル) がえられる。沸点76~77°C/10mmHg; $n_D^{25} = 1.3195$: ヒドロキシル数=5.242ミリ当量値; 収率は初めのパーフルオロードアルカンに対し48%であつた。

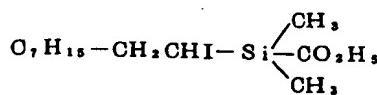
実施例 2

25ccのガラス容器に、窒素雰囲気下に、-30°Cの温度で $n-C_7 F_{15} I$, 20g (0.04モル) と、ビニルジメチルエトキシーシラン 5.2g (0.04モル) と、1, 2, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼酸 (0.002モル) の重畳による10%g/cc溶液2ccとガス状酸素15cc (0.0015)

8

*0.7モル) とを導入する。

ガラス容器を-30°Cに、約3時間保持する。かくして得た生成混合物を分別蒸溜に附し、えられた生成物は次の一般構造式を有する。



収率は出発ビニルジメチルエトキシーシランより計算し80%であつた。前記生成物は、水銀20mmの圧力において沸点144~150°Cを示し、一方元素分析は次の値であつた。

C = 24.9% (理論値 = 25.0%)
F = 43.5% (\approx = 45.7%)

第

1

実施 例の 番号	オレフイン モル数	パーフルオ ロード アルカン モル数	有機 化合物 モル数	硼 酸 モル数	化 剤 溶 媒
----------------	--------------	-----------------------------	------------------	---------------	------------------

4	プロピレン 0.04	$C_7 F_{15} I$ 0.04	トリエチル 硼酸 0.002	O_2 / N_2 1, 1, 2- クロル-1- 2, 2-トリ フルオロエタ ン 50g
---	------------	---------------------	-------------------	--

5	シ	シ	シ	シ	シ	シ	シ	C ₂	-
6	シ	シ	シ	シ	シ	シ	シ	O_2 / N_2 1, 1, 2- トリクロル- 1, 2, 2- トリフルオロ エタン 50g	-

7	イソブテン 0.04	シ	0.04	シ	シ	シ	O_2	-
---	------------	---	------	---	---	---	-------	---

8	ペンテノ-1 0.02	シ	0.02	シ	0.001	O_2	-
---	-------------	---	------	---	-------	-------	---

9	オクテノ-1 0.04	$C_7 F_{15} I$ 0.04	シ	0.002	O_2	-
---	-------------	---------------------	---	-------	-------	---

10	オクテノ-1 0.02	$C_7 F_{15} I$ 0.02	トリブチル 硼酸 0.001	O_2	-
----	-------------	---------------------	-------------------	-------	---

11	シ 0.02	シ 0.02	トリベンジル 硼酸 0.02	O_2	-
----	--------	--------	-------------------	-------	---

9

10

 $I = 19.6\%$ (理論値 = 20.3%)

実施例 3

110ccのステンレス鋼回転オートクレーブに、 $C_7F_{15}I$, 41g (0.08モル)と、1, 1, 2-トリクロール-1, 2, 2-トリフルオロエタン50gと、1, 1, 2-トリクロール-1, 2, 2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素1.0%g/ccの溶液4ccと、エチレン3g (0.11モル)および常圧 (O_2 0.0014モル)で測定した $O_2/N_2 = 1:10$ の容量混合物300gを導入した。

反応体を室温に3時間保持した。

保持後、反応体を蒸溜し、 $C_7F_{15}CH_2-OH_2$, I, 35.2gを得た。沸点は73°C/8mm水銀、収率は出発バーフルオロヨードアルカン¹⁵*

表

温度°C	装	置得た生成物	変成率%	收率%	沸点°C	屈指接数	元素分析	備考
20	オートクレーブ 110cc	$C_7F_{15}CH_2-CHI$ - CH_3	52		77~ 80.5 20mm水銀		$C=22.3$ $H=1.2$ $F=50.0$ $I=23.3$	実施例4~6で得た生成物をアルコール性KOHで処理すれば $C_7F_{15}CH=CH-CH_3$ をうる。
-4.0	ガラス容器 25cc		61					
-20	オートクレーブ 110cc		74					
-20	°	$C_7F_{15}CH_2-C(I)-CH_3$	45	90	110/20 mm水銀		$C=24.1$ $H=1.8$ $F=51.7$ $I=22.8$	
-20	°	$C_7F_{15}CH_2-C(H)-(CH_2)_2-CH_3$	90	100	106~ 130/10 mm水銀		$C=25.0$ $H=2$ $F=49.8$ $I=22.5$	
-30	ガラス容器 25cc	$C_7F_{15}CH_2-CHI$ $(CH_2)_5-CH_3$	40	100	150~ 156/20 mm水銀	n_D^{20} = 1.3847	$C=29.9$ $H=2.9$ $F=45.8$ $I=20.0$	
-25		$C_7F_{15}CH_2-CHI$ $(CH_2)_5-CH_3$	95	95	148/20 mm水銀	°		
-20			15	3	°	°		

11

実施 例の 番号	オレフイン モル数	バーフルオ ロード アルカン	モル数	有 機 硼 化 合 物	モル数	酸 化 剤	溶 媒
1 2	0. 0 2	C ₂ F ₆ I	0. 0 2	トリエチル 硼素	0. 0 0 1	O ₂	—
1 3	0. 0 4	n C ₃ F ₇ I	0. 0 4	—	0. 0 0 2	O ₂	—
1 4	—	—	—	—	—	—	—
1 5	0. 0 2	第2— C ₃ F ₇ I	0. 0 2	—	0. 0 0 1	O ₂	—
1 6	0. 0 4	Dテセノ— 1 C ₇ F _{1 5} I	0. 0 4	—	0. 0 0 2	O ₂	—
1 7	0. 0 4	シクロヘキ セン	0. 0 4	—	—	O ₂	—
1 5 ビス—1	0. 0 4	C ₇ F _{1 5} I	0. 0 4	モノクロル ヨードエチル 硼素	—	O ₂	1, 1, 2— トリフルオロ —1, 1, 2— トリクロロ エタン

実施例 1 8

n-C₇ F_{1 5} I, 20 g (0. 0 4 モル)と、塩化アリル3. 1 g (0. 0 4 モル)と、トリエチル硼素(1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン中10%g/ccの溶液30中)0. 0 0 2 モルを入れた25 ccのガラス容器に、室温で測定したガス状酸素(0. 0 0 0 7 モル)1. 5 ccを、2時間半のうちに徐々に導入した。

ガラス容器を間けん的攪拌下に1時間、-20°Cに保持した。蒸溜により沸点110~115°C/10 mm水銀、を示す生成物9. 6 g (変生率=90%、収率=48%)を得た。生成物の元素分析は下記の如くであつた。

C = 21. 9% (理論値21%)

H = 1. 1% (0. 9%)

I = 18. 0% (22. 2%)

C l = 5. 5% (6. 2%)

エタノール溶液中の生成物を還流冷却器中で亜鉛末とともに処理すれば、沸点71~76°C/1. 45 25 cc容器ガラス容器に、C₇ F_{1 5} I 20 g

0. 0 mm水銀のC₇ F_{1 5} CH₂-CH=CH₂を生ずる。元素分析値は下記のとおりである。

C = 28. 7%, F = 6. 5%, 二重結合 = 0. 25% (理論値C = 29. 2% : F = 6. 9. 5% : 二重結合 = 0. 24. 5%)

実施例 1 9

前記諸例と同様な方法により、ガラス容器に、C₇ F_{1 5} I 20 g (0. 0 4 モル)と、アリルアルコール3 g (0. 0 4 モル)と、1, 1, 3-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素0. 0 0 2 モルと、ガス状酸素1. 5 cc (0. 0 0 0 7 モル)とを導入する。

ガラス容器を3時間、0°Cに保持した。

蒸溜によりC₇ F_{1 5} CH₂ CHICH₂ OH 40 1. 1. 4 gを得た。沸点115°C/10 mm水銀；融点57°C；酸価=181ミリ当量% (理論値; 180. 5); I=22. 1 (理論値; 22. 9); F=48. 9 (理論値; 51. 4%)

実施例 2 0

13

14

温度°C	装 置 得 た 生 成 物	変 成 率 %	收 率 %	沸 点 ℃	屈 指 数	接 数	元 素 分 析	備 考
-30	$C_2 F_5 CH_2 CHI - (CH_2)_5 -$	90	100	106~110 20 mm 水銀			$C = 33.8$ $H = 4.5$ $I = 36.5$ $F = 26.5$	反応継続 2時間
-30 ガラス容器 25cc	$C_3 F_7 CH_2 - CHI - (CH_2)_5 - CH_3$	87	96	118°C 10 mm 水銀			$C = 33.1$ $H = 4.1$ $I = 30.7$ $F = 31.5$	
〃	〃	98	83	〃			〃	同上
-30	$CF_3 > CF - CH_2 - (CH_2)_5 - CH_3$		91	106°C 20 mm 水銀			$C = 32.7$ $H = 3.9$ $I = 3.6$	O_2 を一つ の単独作業 に添加し た。
-20	$C_7 F_{15} CH_2 - CH - (CH_3)_9 - CH_3$	10	100	160~8 11 mm 水銀	n_D^{20} = 1.3973		$C = 34.6$ $H = 3.7$ $F = 41.5$ $I = 18.5$	
-20		50	48	90~96 11 mm 水銀			$C = 27.5$ $H = 2.0$ $F = 48$ $I = 21.6$	
-30	$C_7 F_{15} CH_2 CHI - (CH_2)_5 - CH_3$	95	82	156~ 157°C 20 mm 水銀			—	—

と、エチレングリコールのモノアリルーエーテル
($CH_2 = CH - CH_2 OCH_2 - CH_2 OH$)
3.5 g と、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2,
2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素 1.0
0% g/cc の溶液 2 cc およびガス状酸素 (0.0
007 モル) 1.5 cc を、この順序で導入する。
全体を-30°C に 2 時間保持した。

次にこの生成物を蒸溜し、 $C_7 F_{15} CH_2 C$
 $H_1 CH_2 OCH_2 - CH_2 OH$ 、9.5 g を得
た。(沸点 = 132~134°C / 1.5 mm 水
銀; $n_D^{20} = 1.3908$; 酸価; 169 ミリ当
量 % (理論値 = 167); 元素分析; I = 2
1%; 理論値 = 21.2%) この生成物をエーテ
ル中の LiAlH₄ で処理すれば、 $C_7 F_{15} C$
 $H_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 OH$ を与える。沸
点; 117°C / 10 mm 水銀酸価 = 214 ミリ当
量 % (理論値 = 212) 元素分析は次の結果を
えた。

$F = 55.8\%$ (理論値 = 60.4%)

$C = 28.1\%$ ($\approx 30.5\%$)

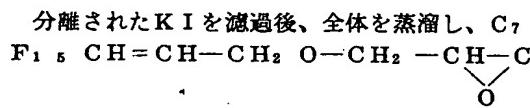
実施例 21

常法により、 $C_7 F_{15} I$ 20 g (0.04 モ
ル) をアリルグリシジルエーテル $CH_2 = CH -$
 $CH_2 - O - CH_2 CH - CH_2$ 4.6 g (0.
04 モル) と、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2,
2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素 2 ミ
リモルと、1.5 分毎に 2 cc に回分した O_2 1.5 cc
と、-20°C で反応せしめる。全体を-20°C で更
に 2 時間反応せしめる。蒸溜により、 $C_7 F_{15}$
 $CH_2 CH_1 CH_2 - O - CH_2 CH - HC_2$ 1
量 % (理論値 = 167) を得た。

元素分析値は次の如くである。
C% = 24.7 (理論値 25.6%)
H% = 1.8 ($\approx 1.6\%$)
I% = 19.6 ($\approx 20.8\%$)

エボキシ基数: 151 ミリ当量 % (理論値 1.6
4) この生成物 1.0 g を、エタノール 1.5 cc 中の
45 KOH 0.9 g と室温で 1.6 時間反応させた。

15



H₂ 2 gを得た。これは沸点115°C/3.5 mm水銀であつた。この生成物1 gを次にアセトン10 ccと水0.5 cc中のフルオロ硼酸亜鉛0.1 gの溶液に添加した。

綿ギヤバジン織物の試験片をこの溶液に含浸させ、次に80°Cにもたらし5分間、更に150°C 10 gの溶液に添加した。

このように処理した織物はかなりの撥油性を示す。

16

*した。実際に、これはn-ヘプタンと、表面張力=21.7ダイイン/cmの鉱油との混合物により湿润されなかつた。

実施例 22

磁気攪拌器を具えた100ccフラスコに、不活性雰囲気でC₇F₁₅I 100 g (0.2モル)と、シアン化アリル10.5 g (0.2モル)と、1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素0.01モル溶液と、1.5分毎に10 ccに回分したガス状酸素75 cc (0.0035モル)とを導入した。C₇F₁₅CH₂CHICH₂CN 61 gの融点54°

第 2

実施 例の 番号	アリル化 合物	モル数	ペーフルオ ロヨードア ルカン	モル数	有機硼素化 合物	モル数	酸化剤	溶	媒 温 度
24	シアン化 アリル	0.06	C ₂ F ₆ I	0.06	トルエチル 硼素	0.003	O ₂	—	-30
25	〃	0.04	n C ₇ F ₁₅	0.04	〃	0.0008	O ₂	—	-30
26	〃	0.04	〃	0.04	〃	0.002	クメンハ イドロバ ーオキサ イド	—	-20
27	〃	〃	〃	〃	〃	〃	H ₂ O ₂	—	0°
28	〃	0.02	〃	0.02	〃	0.001	O ₂	1, 1, 2 トリクロル -1, 2, 2トリフル オロエタン	-70
29	〃	0.04	n C ₃ F ₇	0.04	〃	0.002	O ₂	—	-30
30	アリル- ベンゼン	0.02	n C ₇ F ₁₅	0.02	〃	0.001	O ₂	—	-25

実施例 31

ガラス容器に、前記の例と同一条件下で、C₇F₁₅I 20 g (0.04モル)と、N-アクリル-アセトアミドCH₂=CH-CH₂-45

NH-COCH₃ 4 g (0.04モル)と、1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素0.002モルと、ガス状酸素15 CCとを導入した。

17

* ~ 56°C / 1 mm 水銀で蒸溜される。これは 80 °C / 1 mm 水銀で蒸溜により精製しうる。元素分析は下記のとおりである。

C = 24.3% ; H = 1.0% ; F = 48.0%
; I = 22.2% ; N = 2.5% (理論値 C% = 52.3.0 ; H% = 0.9 ; F% = 50.5 ; I% = 22.6 ; N% = 2.4)

実施例 23

ガラス容器に、C₇F₁₅I, 30 g (0.06 モル) と、シアノ化アリル 2.7 g (0.0410 モル) と、トリエチル硼素 0.003 モルと、ガス状酸素 22 cc を導入した。

18

* ガラス容器を -30°C に 4 時間保持した。かくして得られた生成物は C₁₇F₁₅CH₂CHI CH₂CN, 15.6 g であつた。無水テトラヒドロフラン中の LiAlH₄ で、60°C において還元されたこの生成物は C₇F₁₅CH₂CH₂NH₂ を形成した。(沸点 = 75 ~ 83°C / 10 mm 水銀；滴定 = 216 ミリ当量%，理論値 = 227%)

実施例 24 ~ 30

前記諸例の方法に従い実施した、24 ~ 30 の実施例は次表の性質を有する。

表

装 置	得られた生成物	変 成 率 %	收 率 %	沸 点 °C	元素分析	備 考
	C ₂ F ₅ CH ₂ C H ₁ -CH ₂ CN	5	2	80 / 0. 6 mm 水銀		赤外スペクトル分析で 3.3 ~ 3.5 μ のバンド は -CH ₂ 基を、4. 4 ~ 4.5 μ は -C=N 基を示した。
ガラス 容器 2 5 CC	C ₇ F ₁₅ CH ₂ C H ₁ CH ₂ CN	70	45	105 ~ 1 15 / 1 m m 水銀	C = 23.8 H = 1.0 F = 47.2 I = 22.5 N = 2.6	亜鉛 + 酢酸により処理す れば C ₇ F ₁₅ CH ₂ C H ₂ CH ₂ -CN を 80 % の収率でえた：沸点 8 5°C / 1 mm 水銀元素分 析 C = 30.2% H = 1.4% N = 3.2% F = 65.0%
≡	≡	85	50	≡	≡	—
≡	≡	56	80	≡	≡	—
≡	≡	75	60	≡	≡	—
≡	C ₃ F ₇ CH ₂ C H ₁ -CH ₂ -C N	30	50	118°C / 10 mm 水 銀	C = 24.3 H = 2.2 N = 3.7 F = 36.5 I = 32.2	
≡	C ₇ F ₁₃ CH ₂ C -CH ₁ CH ₂ C C ₆ H ₅	80	100	128 ~ 1 35 / 0. 9 mm 水銀	C = 31.9 H = 17 F = 45.8 I = 20.3	

次にガラス容器を -20°C に 3.5 時間保持した。濾過により C₇F₁₅CH₂CH₁CH₂NHCO-CH₃, 5.5 g を得た。

(A) 融点 98 ~ 99°C、滴定 = 164 ミリ当量% 45

(理論値 = 168)

元素分析は次の値を与えた

C = 24.9% (計算値 = 24.2)

H = 1.7% (= 1.5)

19

I = 21. 0% (δ = 21. 3)
 N = 2. 1% (δ = 2. 35)
 存在する未変成 $C_7 F_{15} I$ と、溶液を蒸溜した
 後の濾液は後に固体残渣 (6 g) を残した。これ
 は $C_7 F_{15} I$ と N-アリルーアセトアミドの
 1 : 2 附加物 $C_7 F_{15} CH_2 CH(C_2 NHCOCH_3) CH_2 - CHICH_2 NHCOCH_3$
 である。

(B) (滴定 = 285 ミリ当量%、理論値 288 ミ
 リ当量%)

化合物 A をエタノール中で亜鉛と塩酸で還元す
 れば $C_7 F_{15} CH_2 CH_2 CH_2 NHCOCH_3$
 (滴定 = 207 ミリ当量%; 理論値 = 213 ミリ
 当量%)

元素分析結果は下記のとおりである。

C = 32. 2% (計算値 30. 7%)
 N = 2. 7% (δ = 3. 0%)
 H = 2. 5% (δ = 2. 1%)
 F = 60. 2% (δ = 61%)

実施例 3 2

磁器攪拌器を具えた 250 cc のフラスコに $C_7 F_{15} I$ 100 g と、N-アリルーアセトアミド 20 g と、1, 1, 2-トリクロル-1, 2, 2-トリフルオロエタン 50 cc と、1, 1, 2-トリクロル-1, 2, 2-トリフルオロエタン中 25 のトリエチル硼素 10% / g / cc 溶液 13 cc と、1.5 分毎に 10 cc に回分された 72 cc の酸素とを導入し、全体を -20°C に 2 時間保持した。これにより附加物 1 : 1 (実施例 3 1 の化合物 A) 3 3 g と附加物 1 : 2 (実施例 3 1 の化合物 B) 3 1. 5 g が得られた。

実施例 3 3

実施例 3 1 の如く操作して、 $C_7 F_{15} I$ を N-アリルーアセトアミドに +5°C の温度で添加した。

附加物 1 : 1 (実施例 3 1 の化合物 A) を収率 25% で、元素分析で附加物が 1 : 3 の生成物を収率 26% で得た。この後者の式は

$C_7 F_{15} CH_2 CH(C_2 NHCOCH_3)_2 - CH_2 CHICH_2 NHCOCH_3$ であつた。

実施例 3 4

前例と同一条件下でガラス容器に、 $C_7 F_{15} I$ 、20 g (0.04 モル) と、プロパルギルアセテート ($CH \equiv C - CH_2 OOC - CH_3$) 3, 9 g と、1, 1, 2-トリクロル-1, 2,

20

2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素 10 % 溶液 2 cc と、ガス状酸素 1.5 cc とを導入した。ガラス容器を数時間 -20°C に保持した。

蒸溜により $C_7 F_{15} CH = C I - CH_2 OO C - CH_3$ (沸点 = 50°C / 2 mm 水銀) 1.1 gを得た。元素分析は次のとおりである。

C = 24. 2% (理論値 = 24. 2%)
 H = 1. 3% (δ = 1. 0%)
 I = 18. 7% (δ = 21. 4%)
 F = 45. 5% (δ = 48. 0%)

実施例 3 5

前踏例と同一条件下で、25 cc ガラス容器に $C_7 F_{15} I$ 20 g (0.04 モル) と、ヘキサジエン-1, 5, 3, 3 g (0.04 モル) と、1, 1, 2-トリクロル-1, 2, 2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素 10% / g / cc 溶液 2 cc と、ガス状酸素 1.5 cc とを導入した。ガラス容器を数時間、20°C に保持した。

こゝで分別蒸溜を行い $C_7 F_{15} CH_2 CHI$ 20 $CH_2 CH_2 CH = CH_2$ (I) 9 g を分離した。

(沸点 = 78 ~ 79°C / 0.6 mm 水銀) この元素分析は下記のとおりである。

C = 27. 2% (計算値 = 28. 0%)
 H = 1. 9% (δ = 1. 8%)
 F = 50% (δ = 49. 3%)
 I = 21. 6% (δ = 22. 0%)

上記の外に $C_7 F_{15} CH_2 CHICH_2 C H_2 - CHICH_2 C_7 F_{15}$ (II) 13 g も得られた。この生成物の融点は 64 ~ 68°C で元素分析値は次のとおりであつた。

C = 23. 3% (計算値 = 22. 2%)
 H = 1. 6% (δ = 0. 9%)
 F = 55. 5% (δ = 53. 0%)
 I = 22. 3% (δ = 23. 6%)

35 実施例 3 6

上記と同一方法により、25 cc のガラス容器中で、 $C_7 F_{15} I$ 20 g (0.04 モル) と、ウソデセン酸 $CH_2 = CH - (CH_2)_8 COOH$ 7.5 g (0.04 モル) と、1, 1, 2-トリクロル-1, 2, 2-トリフルオロエタン中のトリエチル硼素 2 ミリモルと、1.5 分毎に 2 cc に回分添加する O_2 1.5 cc とを 20°C で反応させた。

次に混合物を更に -20°C に 2 時間放置し、未変成バーフルオロヨードアルカン (4.5 g) を蒸溜し、残渣を 0°C、エーテル中でジアゾメタン

21

とともに処理し、蒸溜した。

これにより、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{C}$
 $\text{OO}-\text{CH}_3$ 2.6 g の外に、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2$
 $\text{CHI}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$ (融点=163
 $\sim 167^\circ\text{C}/0.6\text{mm 水銀})$ 14.5 g を得た。

元素分析値は次の如くである。

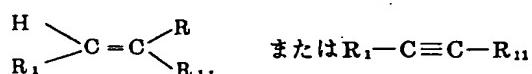
実測: C = 34.6; H = 3.8; I = 16.
 4; F = 38.1%

理論: C = 34.5; H = 3.3; I = 19.10
 1; F = 43.0%

鹼化価: 151 ミリ当量% (理論値=145 m当量%)

特許請求の範囲

1 一般式 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ (nは1~10の整数) パーフルオロヨードアルカン類を次の一般式



[式中、RとR₁とは水素原子、または炭素原子1~20の線状鎖または分岐鎖アルキル基であり、RとR₁とはまた結合して環状脂肪族核を形成しうる。R₁₁は水素原子、または炭素原子1~20のアルキル、またはアリールまたはアリルアルキル基を表わし、この中には例えば

22

$\text{>}=\text{O}<$ 、ハロゲン、-OH、

$\text{>}-\text{O}-\text{C}<$ 、 $\text{>}-\text{O}-\text{C}<$ 、-NH₂

OR₁₁、-COOH、-COOR₁₁ (R₁₁は炭素数1~7のアルキル、アリール、またはアリルアルキル基)、-CONH₂、-CN, R_{IV}C₆O—基 (R_{IV}は炭素数1~20のアルキル基、(R_V)_sSi—型のアルキルシラン基 (R_Vは水素および(または)炭素数1~7の互に等しいか、または異なるアルキルまたはシクロアルキル基)などの一つまたはそれ以上の官能基を含みうる]の不飽和有機化合物と、一般式 C₁B(R)_{s-n}の有機硼素化合物 (こゝにnは2または2以下の数で、Rは炭素数1~10のアルキル、アリール、またはアリル—アルキル基である)の存在において、かつ-O—O—の基を含む酸化

20 化合物を存在させて、温度-70~+70°C、自発圧力で、かつパーフルオロヨードアルカン対有機硼素化合物のモル比が1.0~2.0の範囲に含まれるような量比で反応させることを特徴とする1—パーフルオロアルキル—2—ヨードエタン類と、1—パーフルオロアルキル—2—ヨードエテン類の製造方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.